

---

受領書

平成17年12月 6日  
特 許 庁 長 官

識別番号                    100092820  
氏名(名称)                伊丹 勝

様

以下の書類を受領しました。

項番	書類名	整理番号	受付番号	提出日	出願番号通知(事件の表示)
1	国際出願	05F280	50502219530	平17.12. 6	PCT/JP2005/ 22374 以 上

## 特許協力条約に基づく国際出願願書

紙面による写し(注意 電子データが原本となります)

0	受理官庁記入欄	
0-1	国際出願番号	
0-2	国際出願日	
0-3	(受付印)	
0-4	様式 PCT/RO/101 この特許協力条約に基づく国際出願願書は、	
0-4-1	右記によって作成された。	JPO-PAS 0330
0-5	申立て 出願人は、この国際出願が特許協力条約に従って処理されることを請求する。	
0-6	出願人によって指定された受理官庁	日本国特許庁 (RO/JP)
0-7	出願人又は代理人の書類記号	05F280
I	発明の名称	ゴム組成物及びそれが含まれたゴルフボール
II	出願人	出願人である (applicant only)
II-1	この欄に記載した者は	米国を除く全ての指定国 (all designated States except US)
II-2	右の指定国についての出願人である。	
II-4ja	名称	宇部興産株式会社
II-4en	Name:	UBE INDUSTRIES, LTD.
II-5ja	あて名	7558633 日本国
II-5en	Address:	山口県宇部市大字小串 1 9 7 8 番地の 9 6 1978-96, Oaza Kogushi, Ube-shi, Yamaguchi 7558633 Japan
II-6	国籍(国名)	日本国 JP
II-7	住所(国名)	日本国 JP
II-8	電話番号	0836-31-2111
II-9	ファクシミリ番号	0836-21-2252
II-11	出願人登録番号	000000206

## 特許協力条約に基づく国際出願願書

紙面による写し (注意 電子データが原本となります)

III-1	その他の出願人又は発明者	出願人及び発明者である (applicant and inventor) 米国のみ (US only) 岡本 尚美 OKAMOTO, Naomi 2908550 日本国 千葉県市原市五井南海岸 8 番の 1 宇部興産株式会社 千葉石油化学工場内 c/o Chiba Petrochemical Factory, Ube Industries, Ltd. 8-1, Goi-Minamikaigan, Ichihara-shi, Chiba 2908550 Japan 日本国 JP 日本国 JP
III-1-1	この欄に記載した者は	
III-1-2	右の指定国についての出願人である。	
III-1-4ja	氏名(姓名)	
III-1-4en	Name (LAST, First):	
III-1-5ja	あて名	
III-1-5en	Address:	
III-1-6	国籍(国名)	日本国 JP
III-1-7	住所(国名)	日本国 JP
III-2	その他の出願人又は発明者	出願人及び発明者である (applicant and inventor) 米国のみ (US only) 石口 康治 ISHIGUCHI, Kouji 2908550 日本国 千葉県市原市五井南海岸 8 番の 1 宇部興産株式会社 千葉石油化学工場内 c/o Chiba Petrochemical Factory, Ube Industries, Ltd. 8-1, Goi-Minamikaigan, Ichihara-shi, Chiba 2908550 Japan 日本国 JP 日本国 JP
III-2-1	この欄に記載した者は	
III-2-2	右の指定国についての出願人である。	
III-2-4ja	氏名(姓名)	
III-2-4en	Name (LAST, First):	
III-2-5ja	あて名	
III-2-5en	Address:	
III-2-6	国籍(国名)	日本国 JP
III-2-7	住所(国名)	日本国 JP

## 特許協力条約に基づく国際出願願書

紙面による写し(注意 電子データが原本となります)

IV-1	代理人又は共通の代表者、通知のあて名 下記の者は国際機関において右記のごとく出願人のために行動する。	代理人 (agent)	
IV-1-1ja	氏名(姓名)	伊丹 勝	
IV-1-1en	Name (LAST, First):	ITAMI, Masaru	
IV-1-2ja	あて名	1020073 日本国 東京都千代田区九段北4丁目2番11号 第2星光ビル301号	
IV-1-2en	Address:	301, Daini-Seikoh Bldg., 2-11, Kudan-kita 4-chome, Chiyoda-ku, Tokyo 1020073 Japan	
IV-1-3	電話番号	03-5216-2501	
IV-1-4	ファクシミリ番号	03-3263-5884	
IV-1-6	代理人登録番号	100092820	
IV-2	その他の代理人	筆頭代理人と同じあて名を有する代理人 (additional agent(s) with the same address as first named agent)	
IV-2-1ja	氏名	千且 和也(100103274)	
IV-2-1en	Name(s)	SENDA, Kazuya(100103274)	
V	国の指定		
V-1	この願書を用いてされた国際出願は、規則4.9(a)に基づき、国際出願の時点で拘束される全てのPCT締約国を指定し、取得しうるあらゆる種類の保護を求め、及び該当する場合には広域と国内特許の両方を求める国際出願となる。		
VI-1	先の国内出願に基づく優先権主張		
VI-1-1	出願日	2004年 12月 22日 (22. 12. 2004)	
VI-1-2	出願番号	2004-370739	
VI-1-3	国名	日本国 JP	
VI-2	先の国内出願に基づく優先権主張		
VI-2-1	出願日	2004年 12月 22日 (22. 12. 2004)	
VI-2-2	出願番号	2004-370740	
VI-2-3	国名	日本国 JP	
VII-1	特定された国際調査機関(ISA)	日本国特許庁 (ISA/JP)	
VIII	申立て	申立て数	
VIII-1	発明者の特定に関する申立て	-	
VIII-2	出願し及び特許を与えられる国際出願日における出願人の資格に関する申立て	-	
VIII-3	先の出願の優先権を主張する国際出願日における出願人の資格に関する申立て	-	
VIII-4	発明者である旨の申立て(米国を指定国とする場合)	-	
VIII-5	不利にならない開示又は新規性喪失の例外に関する申立て	-	

## 特許協力条約に基づく国際出願願書

紙面による写し(注意 電子データが原本となります)

IX	照合欄	用紙の枚数	添付された電子データ
IX-1	願書(申立てを含む)	4	✓
IX-2	明細書	14	✓
IX-3	請求の範囲	1	✓
IX-4	要約	1	✓
IX-5	図面	0	-
IX-7	合計	20	
	添付書類	添付	添付された電子データ
IX-8	手数料計算用紙	-	✓
IX-17	PCT-SAFE 電子出願	-	-
IX-19	要約書とともに提示する図の番号		
IX-20	国際出願の使用言語名	日本語	
X-1	出願人、代理人又は代表者の記名押印	/100092820/	
X-1-1	氏名(姓名)	伊丹 勝	
X-1-2	署名者の氏名		
X-1-3	権限		
X-2	出願人、代理人又は代表者の記名押印	/100103274/	
X-2-1	氏名(姓名)	千且 和也	
X-2-2	署名者の氏名		
X-2-3	権限		

## 受理官庁記入欄

10-1	国際出願として提出された書類 の実際の受理の日	
10-2	図面	
10-2-1	受理された	
10-2-2	不足図面がある	
10-3	国際出願として提出された書類 を補完する書類又は図面であつ てその後期間内に提出されたも のの実際の受理の日(訂正日)	
10-4	特許協力条約第11条(2)に基づ く必要な補完の期間内の受理の日	
10-5	出願人により特定された国際調査機関	ISA/JP
10-6	調査手数料未払いにつき、国際 調査機関に調査用写しを送付していない	

## 国際事務局記入欄

11-1	記録原本の受理の日	
------	-----------	--

## PCT手数料計算用紙(願書付属書)

紙面による写し(注意 電子データが原本となります)  
 [この用紙は、国際出願の一部を構成せず、国際出願の用紙の枚数に算入しない]

0	受理官庁記入欄			
0-1	国際出願番号			
0-2	受理官庁の日付印			
0-4	様式 PCT/RO/101(付属書) このPCT手数料計算用紙は、 0-4-1 右記によって作成された。	JP0-PAS 0330		
0-9	出願人又は代理人の書類記号	05F280		
2	出願人	宇部興産株式会社		
12	所定の手数料の計算	金額/係数	小計 (JPY)	
12-1	送付手数料 T	⇒	13000	
12-2	調査手数料 S	⇒	97000	
12-3	国際出願手数料 (最初の30枚まで) i1	123200		
12-4	30枚を越える用紙の枚数	0		
12-5	用紙1枚の手数料 (X) 0	0		
12-6	合計の手数料 i2	0		
12-7	i1 + i2 = i	123200		
12-12	fully electronic filing fee reduction R	-26400		
12-13	国際出願手数料の合計 (i-R) l	⇒	96800	
12-17	納付すべき手数料の合計 (T+S+I+P)	⇒	206800	
12-19	支払方法	送付手数料: 予納口座引き落としの承認 調査手数料: 予納口座引き落としの承認 国際出願手数料: 銀行口座への振込み		
12-20	予納口座 受理官庁	日本国特許庁 (R0/JP)		
12-20-1	上記手数料合計額の請求に対する承認	✓		
12-21	予納口座番号	026893		
12-22	日付	2005年 12月 06日 (06.12.2005)		
12-23	記名押印			

## 明 細 書

ゴム組成物及びそれが含まれたゴルフボール

## 技術分野

- [0001] 本発明は、ゴルフボール、タイヤにおけるトレッド・サイドウォール等のタイヤ外部部材及びカーカス・ベルト・ビード等のタイヤ内部部材、防振ゴム・ベルト・ホース・免震ゴム等の工業用品、並びに紳士靴、婦人靴、及びスポーツシューズ等の履物などに用いられているゴム組成物であって、特にゴルフボールに用いられるゴルフボール用ゴム組成物及びゴルフボールに関する。

## 背景技術

- [0002] ポリブタジエンは、いわゆるマイクロ構造として、1,4一位での重合で生成した結合部分(1,4-構造)と1,2一位での重合で生成した結合部分(1,2-構造)とが分子鎖中に共存する。1,4-構造は、更にシス構造とトランス構造の二種に分けられる。一方、1,2-構造は、ビニル基を側鎖とする構造をとる。
- [0003] 重合触媒や重合条件によって、上記のマイクロ構造が異なったポリブタジエンが製造されることが知られており、それらの特性によって種々の用途に使用されている。
- [0004] 特に、分子量分布が比較的狭く、分子のリニアリティ(線状性)の高いハイスポリブタジエンは、耐摩耗性、耐発熱性、反発弾性の優れた特性を有する。分子量分布が同程度であるハイスポリブタジエンのリニアリティの指標としては、 $T_{cp}/ML_{1+4}$  が用いられる。 $T_{cp}$ は、濃厚溶液中での分子の絡合いの程度を示し、 $T_{cp}/ML_{1+4}$  が大きい程、分岐度は小さく線状性は大きい。
- [0005] ゴルフボールは糸巻きとソリッドに分類され、糸巻きボールのソリッドセンターやソリッドボールでは従来ポリブタジエン等の基材ゴムに不飽和カルボン酸金属塩などの不飽和結合を有するモノマーを共架橋剤として配合し、過酸化物および金属酸化物を配合したものが用いられている。
- [0006] ゴルフボールの基材ゴムとして使用されるポリブタジエンゴムは、一般に高反発性と共に加工性の優れたものが要求されているが、ムーニー粘度を高くすると反発性は向上するが加工性が悪化し、分子量分布を広げると加工性は向上するが反発性が

低下するという二律背反の関係にある。

[0007] 加工性と反発性とを両立させることを目的として、ポリブタジエンゴムの改良が試みられ種々の提案がなされている。例えば特開昭63-275356号公報、特開平2-177973号公報などには、高ムーニー粘度で分子量分布の広いNi系触媒等で合成されたポリブタジエンゴムが開示されている。特公平6-80123号公報には、低ムーニー粘度のポリブタジエンゴムと高ムーニー粘度のポリブタジエンゴムのブレンド使用する方法等が開示されている。しかしながら更に高反発性を有し且つ加工性に優れたものが要望されている。

[0008] また、ゴルフボール用のゴム基材として、シス含量が97%以上のポリブタジエンゴスを錫化合物で変性したものをを用いることが、特開平7-268132号公報に開示されている。しかしながら、従来のハイスポリブタジエンに較べて、架橋密度において変わらない、さらに耐久性の改良が望まれるところがある。

[0009] また、本発明者らによる特開平2001-40040号公報には、1, 2-含量を適度に含有するポリブタジエンが飛行距離が大きいゴルフボールとして開示されている。

#### 発明の開示

#### 発明が解決しようとする課題

[0010] しかしながら、従来のポリブタジエンからなるゴルフボール用ゴム組成物の中には、硬度や高反発性を維持しつつ、押出し物の寸法安定性に優れているものではなく、また硬度や高反発性を維持しつつ、ロール加工性に優れているものがない。そこで、本発明は、押出し物の寸法安定性に優れ、硬度が高く反撥弾性の大きいゴルフボールなどに好適なゴム組成物を提供することを第1の目的とする。また、硬度や高反発性を維持しつつロール加工性に優れたゴルフボールなどに好適なゴム組成物を提供することを第2の目的とする。

#### 課題を解決するための手段

[0011] 上記第1の目的を達成するため、本発明は、(A)コバルト系触媒で合成されたムーニー粘度50～70で且つ分子量分布(重量平均分子量(Mw)/数平均分子量(Mn))が2.5～3.8のハイスポリブタジエン20～99重量部、及び(B)コバルト系以外の触媒で合成されたムーニー粘度30～70のハイスポリブタジエン80～1重量部

が含まれたベースポリマーに対し、共架橋剤が配合されていることを特徴とするゴム組成物である。

[0012] また、上記第2の目的を達成するため、本発明は、(A)コバルト系触媒で合成されたムーニー粘度30～42で且つ分子量分布(重量平均分子量(Mw)/数平均分子量(Mn))が2.5～3.8のハイスポリブタジエン20～99重量部、及び(B)コバルト系以外の触媒で合成されたムーニー粘度30～70のハイスポリブタジエン80～1重量部が含まれたベースポリマーに対し、共架橋剤が配合されていることを特徴とするゴム組成物である。

[0013] また、本発明は、(A)のハイスポリブタジエンの5%トルエン溶液粘度(Tcp)とムーニー粘度(ML)の比(Tcp/ML)が2.0～5.0であり、且つシス1.4含有量が95%以上であることを特徴とする上記のゴム組成物に関する。

[0014] また、本発明は、(A)のハイスポリブタジエンの重量平均分子量(Mw)が55万～70万、数平均分子量(Mn)が15万～30万であることを特徴とする上記の組成物に関する。

[0015] また、本発明は、(B)のハイスポリブタジエンの合成触媒がニッケル系或いはネオジウム系であり、且つシス1.4含有量が95%以上であることを特徴とする上記のゴルフボール用ゴム組成物に関する。

### 発明の効果

[0016] 本発明におけるゴム組成物は、特定のハイスポリブタジエン及び共架橋剤で構成されており、押出し物の寸法安定性に優れ、硬度が高く反撥弾性の大きいゴルフボールなどに好適なゴム組成物が提供される。また、本発明におけるゴム組成物は、特定のハイスポリブタジエン及び共架橋剤で構成されており、適度な硬度で高反発性を維持しつつ加工性に優れたゴルフボールなどに好適なゴム組成物が提供される。

### 発明を実施するための最良の形態

[0017] 本発明は、(A)コバルト系触媒を用いて合成されたムーニー粘度30～42又は50～70で且つ分子量分布(重量平均分子量(Mw)/数平均分子量(Mn))が2.5～3.8のハイスポリブタジエンを含むベースポリマー100重量部に対し、共架橋剤を

10～50重量部を配合してなることを特徴とするゴム組成物に関する。

- [0018] また、該ハイスポリブタジエンの5%トルエン溶液粘度(Tcp)とムーニー粘度(ML)の比(Tcp/ML)が2.0～5.0であることが好ましい。
- [0019] 該ハイスポリブタジエンの重量平均分子量(Mw)が40万～54万、数平均分子量(Mn)が10万～25万であることが好ましい。
- [0020] 該ハイスポリブタジエンのシス1.4含有量が95%以上であることが好ましい。
- [0021] 本発明の(A)コバルト系触媒を用いて合成されたポリブタジエンは、下記の特性を有する。ムーニー粘度は、50～70、好ましくは55～65である。ムーニー粘度が50以下であると反発弾性が低下し、70以上であるとロール作業性が悪くなるので、好ましくない。また、ムーニー粘度は、30～42、好ましくは35～40である。ムーニー粘度が上記範囲より大きいと、ロール加工性が低下し、上記範囲より小さいと反発弾性が低くなる場合があり好ましくない。
- [0022] 分子量分布(重量平均分子量(Mw)/数平均分子量(Mn))は、2.5～3.8、好ましくは、2.6～3.5である、より好ましくは2.6～3.2である。分子量分布が上記範囲より大きいと、反発弾性が低下し、上記範囲より小さいとロール加工性が悪くなる場合があり好ましくない。
- [0023] 5%トルエン溶液粘度(Tcp)とムーニー粘度(ML)の比(Tcp/ML)が2.0～5.0で好ましくは、2.0～4.0である、より好ましくは2.1～3.5である。Tcp/ML比が上記範囲より大きいと、素ゴムのコールドフロー性が大きくなり、上記範囲より小さいと反発弾性が低くなり好ましくない。
- [0024] シス1.4含有量が95%以上であることが好ましく、97%以上が特に好ましい。シス1.4含有量が上記以下であると反発弾性が低下するので好ましくない。
- [0025] 上記のポリブタジエンは、コバルト系触媒により製造することができる。コバルト系触媒組成物としては、コバルト化合物、ハロゲン含有有機アルミニウム化合物、及び水からなる触媒系をあげることができる。
- [0026] コバルト化合物としては、コバルトの塩や錯体が好ましく用いられる。特に好ましいものは、塩化コバルト、臭化コバルト、硝酸コバルト、オクチル酸(エチルヘキサン酸)コバルト、ナフテン酸コバルト、酢酸コバルト、マロン酸コバルト等のコバルト塩や、コバ

ルトのビスアセチルアセトネートやトリスアセチルアセトネート、アセト酢酸エチルエステルコバルト、コバルト塩のピリジン錯体やピコリン錯体等の有機塩基錯体、もしくはエチルアルコール錯体などが挙げられる。

- [0027] ハロゲン含有機アルミニウムとしては、トリアルキルアルミニウムやジアルキルアルミニウムクロライド、ジアルキルアルミニウムブロマイド、アルキルアルミニウムセスキクロライド、アルキルアルミニウムセスキブロマイド、アルキルアルミニウムジクロライド等をあげることができる。
- [0028] 具体的な化合物としては、トリメチルアルミニウム、トリエチルアルミニウム、トリイソブチルアルミニウム、トリヘキシルアルミニウム、トリオクチルアルミニウム、トリデシルアルミニウムなどのトリアルキルアルミニウムを挙げることができる。
- [0029] さらに、ジメチルアルミニウムクロライド、ジエチルアルミニウムクロライドなどのジアルキルアルミニウムクロライド、セスキエチルアルミニウムクロライド、エチルアルミニウムジクロライドなどのような有機アルミニウムハロゲン化合物、ジエチルアルミニウムハイドライド、ジイソブチルアルミニウムハイドライド、セスキエチルアルミニウムハイドライドのような水素化有機アルミニウム化合物も含まれる。これらの有機アルミニウム化合物は、二種類以上併用することができる。
- [0030] ブタジエンモノマー以外にイソブレン、1,3-ペンタジエン、2-エチル-1,3-ブタジエン、2,3-ジメチルブタジエン、2-メチルペンタジエン、4-メチルペンタジエン、2,4-ヘキサジエンなどの共役ジエン、エチレン、プロピレン、ブテン-1、ブテン-2、イソブテン、ペンテン-1、4-メチルペンテン-1、ヘキセン-1、オクテン-1等の非環状モノオレフィン、シクロペンテン、シクロヘキセン、ノルボルネン等の環状モノオレフィン、及び／又はスチレンや $\alpha$ -メチルスチレン等の芳香族ビニル化合物、ジシクロペンタジエン、5-エチリデン-2-ノルボルネン、1,5-ヘキサジエン等の非共役ジオレフィン等を少量含んでいてもよい。
- [0031] 重合方法は、特に制限はなく、1,3-ブタジエンなどの共役ジエン化合物モノマーそのものを重合溶媒とする塊状重合（バルク重合）、又は溶液重合などを適用できる。溶液重合での溶媒としては、トルエン、ベンゼン、キシレン等の芳香族系炭化水素、*n*-ヘキサン、ブタン、ヘプタン、ペンタン等の脂肪族炭化水素、シクロペンタン、シ

クロヘキサン等の脂環式炭化水素、上記のオレフィン化合物やシス-2-ブテン、トランス-2-ブテン等のオレフィン系炭化水素、ミネラルスピリット、ソルベントナフサ、ケロシン等の炭化水素系溶媒、塩化メチレン等のハロゲン化炭化水素系溶媒等が挙げられる。

- [0032] 中でも、トルエン、シクロヘキサン、あるいは、シス-2-ブテンとトランス-2-ブテンとの混合物などが好適に用いられる。
- [0033] 重合温度は-30~150℃の範囲が好ましく、30~100℃の範囲が特に好ましい。重合時間は1分~12時間の範囲が好ましく、5分~5時間が特に好ましい。
- [0034] 所定時間重合を行った後、重合槽内部を必要に応じて放圧し、洗浄、乾燥工程等の後処理を行う。
- [0035] 本発明の(B)コバルト系以外の触媒で合成されたポリブタジエンは、下記の特性を有する。ムーニー粘度は、30~70、好ましくは30~65、より好ましくは30~60である。ムーニー粘度が上記範囲より大きいと、ロール加工性が低下し、上記範囲より小さいと反発弾性が低くなる場合があり好ましくない。
- [0036] シス1,4含有量が95%以上であることが好ましく、97%以上が特に好ましい。シス1,4含有量が上記以下であると反発弾性が低下するので好ましくない。上記のポリブタジエンはコバルト系以外の触媒により製造することができる。コバルト系以外の触媒としては、ニッケル系或いはネオジウム系などの触媒をあげることができる。
- [0037] ニッケル系触媒としては、ニッケル化合物-有機アルミニウム化合物からなる触媒系などが挙げられる。
- [0038] ニッケル化合物としては、ナフテン酸ニッケル、ギ酸ニッケル、オクチル酸ニッケル、ステアリン酸ニッケル、クエン酸ニッケル、安息香酸ニッケル、トルイル酸ニッケルなどの有機酸塩、ニッケルアセチルアセトナートなどの有機錯化合物、アルキルベンゼンスルホン酸ニッケル、ニッケルオキシボレートなどが挙げられ、中でも、オクチル酸ニッケルが好ましい。
- [0039] 有機アルミニウム化合物としては、ハロゲン含有アルミニウム化合物、トリアルキルアルミニウム化合物及びそれらを水と反応させることによって得られるアルミノキサン化合物などが挙げられる。

- [0040] ハロゲン含有アルミニウム化合物として、ジアルキルアルミニウムクロライド、ジアルキルアルミニウムブロマイドなどのジアルキルアルミニウムハライド、アルキルアルミニウムセスキクロライド、アルキルアルミニウムセスキブロマイドなどのアルキルアルミニウムセスキハライド、アルキルアルミニウムジクロライド、アルキルアルミニウムジブロマイドなどのアルキルアルミニウムジハライド等が挙げられる。
- [0041] 具体的化合物としては、ジエチルアルミニウムモノクロライド、ジエチルアルミニウムモノブロマイド、ジブチルアルミニウムモノクロライド、エチルアルミニウムセスキクロライド、エチルアルミニウムジクロライド、ジシクロヘキシルアルミニウムモノクロライド、ジフェニルアルミニウムモノクロライドなどが挙げられる。
- [0042] トリアルキルアルミニウム化合物としては、トリエチルアルミニウム、トリメチルアルミニウム、トリイソブチルアルミニウム、トリヘキシルアルミニウム、トリオクチルアルミニウムなどが挙げられる。
- [0043] アルミノキサン化合物としては、上記のハロゲン含有アルミニウム、トリアルキルアルミニウムを水と反応させて得られるアルミノキサンが挙げられる。
- [0044] これらの有機アルミニウム化合物は、単独で用いてもよく、いくつかを組み合わせ用いてもよい。
- [0045] ネオジウム系触媒として、ネオジウム化合物、有機アルミニウム化合物、及び水からなる触媒系などを挙げるができる。
- [0046] ネオジウム化合物としては、塩化物、臭化物、硝酸塩、パーサチック酸(シエル化学の商品名であって、カルボキシル基が主に3級炭素原子に結合しているカルボン酸)塩、オクチル酸塩、2-エチルヘキサン酸塩、ナフテン酸塩、酢酸塩、トリフルオロ酢酸塩、マロン酸塩等の脂肪酸塩や、モノアセチルアセトネート、ビスアセチルアセトネート、トリスアセチルアセトネート、アセト酢酸エチルエステル錯体、ハロゲン化物のトリアリールフォスフィン錯体、トリアルキルフォスフィン錯体、ピリジン錯体やピコリン錯体等の有機塩基錯体、ジエチルエーテル錯体やテトラヒドロフラン錯体、ジオキサン錯体などのエーテル錯体、もしくはエチルアルコール錯体などが挙げられる。
- [0047] 中でも、パーサチック酸塩、オクチル酸塩、ナフテン酸塩、トリフルオロ酢酸塩などの脂肪酸塩が好ましい。

- [0048] 有機アルミニウム化合物としては、ハロゲン含有アルミニウム化合物、アルキルアルミニウム水素化物、トリアルキルアルミニウム、及び上記化合物と水との反応生成物などが挙げられる。
- [0049] ハロゲン含有アルミニウム化合物として、ジアルキルアルミニウムクロライド、ジアルキルアルミニウムブロマイドなどのジアルキルアルミニウムハライド、アルキルアルミニウムセスキクロライド、アルキルアルミニウムセスキブロマイドなどのアルキルアルミニウムセスキハライド、アルキルアルミニウムジクロライド、アルキルアルミニウムジブロマイドなどのアルキルアルミニウムジハライド等が挙げられる。
- [0050] 具体的化合物としては、ジエチルアルミニウムモノクロライド、ジエチルアルミニウムモノブロマイド、ジブチルアルミニウムモノクロライド、エチルアルミニウムセスキクロライド、エチルアルミニウムジクロライド、ジシクロヘキシルアルミニウムモノクロライド、ジフェニルアルミニウムモノクロライドなどが挙げられる。
- [0051] アルキルアルミニウム水素化物として、ジアルキルアルミニウムハイドライド、アルキルアルミニウムセスキハイドライド、アルキルアルミニウムジハイドライド等が挙げられる。
- [0052] 具体的化合物としては、ジエチルアルミニウムハイドライド、ジイソブチルアルミニウムハイドライド、エチルアルミニウムセスキハイドライド、エチルアルミニウムジハイドライド、ジシクロヘキシルアルミニウムハイドライド、ジフェニルアルミニウムハイドライドなどが挙げられる。
- [0053] トリアルキルアルミニウム化合物としては、トリエチルアルミニウム、トリメチルアルミニウム、トリイソブチルアルミニウム、トリヘキシルアルミニウム、トリオクチルアルミニウムなどが挙げられる。
- [0054] 有機アルミニウム化合物と水との反応生成物としては、トリメチルアルミニウム、トリエチルアルミニウム、ジエチルアルミニウムモノクロライド、ジエチルアルミニウムモノブロマイド、エチルアルミニウムセスキクロライド、エチルアルミニウムジクロライドをそれぞれ水と反応させて得られるアルモキサンが挙げられる。
- [0055] 上記の有機アルミニウム化合物は単独で用いても良く、2種類以上組み合わせて用いても良い。

- [0056] 上記触媒系に、非配位性アニオンとカチオンからなるイオン性化合物を併用してもよい。非配位性アニオンとしては、例えば、テトラ(フェニル)ボレート、テトラ(フルオロフェニル)ボレート、テトラキス(ジフルオロフェニル)ボレート、テトラキス(トリフルオロフェニル)ボレート、テトラキス(テトラフルオロフェニル)ボレート、テトラキス(ペンタフルオロフェニル)ボレート、テトラキス(3, 5-ビストリフルオロメチルフェニル)ボレートなどが挙げられる。
- [0057] 一方、カチオンとしては、カルボニウムカチオン、オキシニウムカチオン、アンモニウムカチオン、ホスホニウムカチオンなどを挙げることができる。
- [0058] カルボニウムカチオンの具体例としては、トリフェニルカルボニウムカチオン、トリス(置換フェニル)カルボニウムカチオンなどの三置換カルボニウムカチオンを挙げるができる。トリス(置換フェニル)カルボニウムカチオンの具体例としては、トリ(トルイル)カルボニウムカチオン、トリス(ジメチルフェニル)カルボニウムカチオンを挙げることができる。
- [0059] アンモニウムカチオンの具体例としては、トリメチルアンモニウムカチオン、トリエチルアンモニウムカチオン、トリプロピルアンモニウムカチオン、トリブチルアンモニウムカチオンなどのジアルキルアンモニウムカチオンを挙げることができる。
- [0060] ホスホニウムカチオンの具体例としては、トリフェニルホスホニウムカチオン、トリ(メチルフェニル)ホスホニウムカチオン、トリ(ジメチルフェニル)ホスホニウムカチオンなどのトリアリールホスホニウムカチオンを挙げることができる。
- [0061] 該イオン性化合物は、上記で例示した非配位性アニオン及びカチオンの中から、それぞれ任意に選択して組み合わせたものを好ましく用いることができる。
- [0062] 中でも、イオン性化合物としては、トリフェニルカルボニウムテトラキス(ペンタフルオロフェニル)ボレート、トリフェニルカルボニウムテトラキス(フルオロフェニル)ボレート、N, N-ジメチルアニリニウムテトラキス(ペンタフルオロフェニル)ボレート、1, 1'-ジメチルフェロセニウムテトラキス(ペンタフルオロフェニル)ボレートなどが好ましい。この中でも特に、トリフェニルカルボニウムテトラキス(ペンタフルオロフェニル)ボレートが好ましい。
- [0063] イオン性化合物は単独で用いてもよく、二種以上を組み合わせ用いてもよい。

- [0064] 本発明のベースポリマーは、上記の(A)ハイスポリブタジエン20～99重量部および(B)ハイスポリブタジエン80～1重量部を配合して得られる。好ましくは、(A)30～95重量部および(B)ハイスポリブタジエン70～5重量部を配合して得られる。
- [0065] 本発明のゴム組成物は、上記の特性を有するポリブタジエンを含むベースポリマー100重量部に対し、共架橋剤を10～50重量部を配合してなることを特徴とする。
- [0066] ゴム組成物に配合される共架橋剤は、 $\alpha$ 、 $\beta$ -エチレン性不飽和カルボン酸の1価または2価の金属塩であることが好ましく、その具体例としては、たとえばジアクリル酸亜鉛、塩基性メタクリル酸亜鉛、ジメタクリル酸亜鉛などが挙げられる。これらの $\alpha$ 、 $\beta$ -エチレン性不飽和カルボン酸の金属塩は、そのままで基材ゴムなどと混合する通常の方法以外に、あらかじめ酸化亜鉛などの金属酸化物を練り混んだゴム組成物中にアクリル酸、メタクリル酸などの $\alpha$ 、 $\beta$ -エチレン性不飽和カルボン酸を添加し練り混んでゴム組成物中で $\alpha$ 、 $\beta$ -エチレン性不飽和カルボン酸と金属酸化物とを反応させて、 $\alpha$ 、 $\beta$ -エチレン性不飽和カルボン酸の金属塩としたものであってもよい。
- [0067] 上記共架橋剤の配合量は、基材ゴム100重量部に対して10～50重量部であることが好ましい。共架橋剤の配合量が上記範囲より少ない場合は、架橋が十分に進行せず、その結果、反撥性能が低下して、飛距離が小さくなり、耐久性も悪くなる。また、共架橋剤の配合量が上記範囲より多くなると、コンプレッションが大きくなりすぎるため打球感が悪くなる。
- [0068] 本発明において、ゴム質部分を構成することになるゴム組成物には、上記の共架橋剤以外にも、パーオキサイド類が必須成分として配合されることが好ましい。
- [0069] このパーオキサイド類は、ゴムおよび共架橋剤の架橋、グラフト、重合などの開始剤として作用する。このパーオキサイド類の好適な具体例としては、たとえばジクミルパーオキサイド、1,1-ビス(t-ブチルパーオキシ)3,3,5-トリメチルシクロヘキサンなどが挙げられる。
- [0070] このパーオキサイド類の配合量は、基材ゴム100重量部に対して0.2～5重量部が好ましい。パーオキサイド類の配合量が上記範囲より少ない場合は、架橋などを十分に進行させることができず、その結果、反撥性能が低下して、飛距離が小さくなり、耐

久性も悪くなる。また、パーオキサイド類の配合量が上記範囲より多くなると、オーバーキュアー(過架橋)となって脆くなるため、耐久性が悪くなる。

- [0071] 上記ゴム組成物には、共架橋剤がジアクリル酸亜鉛やジメタクリル酸亜鉛の場合に架橋助剤としても作用する酸化亜鉛を配合してもよいし、さらに必要に応じて、硫酸バリウムなどの充填剤、酸化防止剤、ステアリン酸亜鉛などの添加剤などを配合しても良い。

## 実施例

### [0072] 実験例1

以下に本発明に基づく実施例について具体的に記載する。マイクロ構造は赤外吸収スペクトル分析によって行った。シス $740\text{cm}^{-1}$ 、トランス $967\text{cm}^{-1}$ 、ビニル $910\text{cm}^{-1}$ の吸収強度比からマイクロ構造を算出した。

- [0073] 分子量(Mw, Mn)は、GPC法:HLC-8220(東ソー社製)で測定し、標準ポリスチレン換算により算出した。
- [0074] トルエン溶液粘度(Tcp)は、ポリマー2.28gをトルエン50mlに溶解した後、標準液として粘度計校正用標準液(JIS Z8809)を用い、キャノンフェンスケ粘度計No. 400を使用して、 $25^{\circ}\text{C}$ で測定した。
- [0075] 素ゴムムーニー粘度( $\text{ML}_{1+4}$ ,  $100^{\circ}\text{C}$ )は、JIS6300に準拠して測定した。
- [0076] ダイスイウェルは、MPT(モンサント社製加工性試験機)により、温度 $80^{\circ}\text{C}$ ダイ(D=1.5mm, L/D=1), 50/secの条件で押出し、その押出し物の断面積から算出し、比較例1を100として指数で評価した。指数が小さいほど寸法安定性は良好である。
- [0077] 硬度は、JIS-K6253に規定されている測定法に従って、デュロメーター式(タイプD)で測定し、比較例1を100として指数で評価した。指数が大きいほど硬度が高い。
- [0078] 20%引張応力・引張強度は、JIS-K6251に規定されている測定法に従って、3号ダンベルで引張速度 $500\text{mm}/\text{min}$ で測定し、比較例1を100として指数で評価した。指数が大きいほど20%引張応力・引張強度が高く良好である。
- [0079] 反発弾性は、JIS-K6251に規定されている測定法に従って、トリプソ式で測定し、比較例1を100として指数で評価した。指数が大きいほど反撥弾性が大きく良好である。

[0080] (実施例1～6、比較例1～5)

表1に示すポリブタジエンを用いて、ゴルフボール用ゴム組成物を製造した。表2に条件及び結果を示した。

[0081] [表1]

品名	試作品1	試作品2	試作品3	BR150	BR01	BR51	BR730	CB24
製造メーカー	宇部興産	宇部興産	宇部興産	宇部興産	JSR	JSR	JSR	Bayer
触媒系	Co	Co	Co	Co	Ni	Nd	Nd	Nd
ムーニー粘度	60	65	72	43	44	34	56	45
シス1,4含有量(%)	98	98	98	97	96	97	98	97
Mw( $10^4$ )	63	69	71	54	63	52	73	60
Mn( $10^4$ )	22	23	24	20	15	16	22	22
Mw/Mn	2.9	3.0	3.0	2.7	4.2	3.2	3.3	2.7
5%トルエン溶液粘度	200	205	190	75	150	150	290	140
Tcp/ML	3.3	3.2	2.7	1.8	3.4	4.4	5.2	3.1

[0082] [表2]

	実施例						比較例				
	1	2	3	4	5	6	1	2	3	4	5
試作品 1	70	50	50	50	50	-	-	-	-	100	-
試作品 2	-	-	-	-	-	50	-	-	-	-	-
試作品 3	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	50
BR150	-	-	-	-	-	-	100	50	50	-	-
BR01	30	50		-	-	50	-	50	-	-	-
BR51	-	-	50	-	-	-	-	-	-	-	-
BR730	-	-	-	50	-	-	-	-	50	-	-
CB24	-	-	-		50	-	-	-	-	-	50
押出特性 表面状態*	△	○	○	△	○	△	△	○	△	×	×
ダイスウェル	85	92	94	82	96	90	100	105	98	80	95
硬度(JIS-D)	105	102	100	104	104	104	100	98	101	107	103
20%モジュラス	108	105	104	106	105	106	100	99	101	110	105
引張強度	101	101	100	103	100	99	100	100	102	90	95
反発弾性	105	102	104	105	104	104	100	98	100	105	103

\*押出物の表面状態:○良好、△メルトフラクチャーあり、×メルトフラクチャーが激しい

その他配合剤

アクリル酸亜鉛	30	川口化学社製 アクターZA
ZnO	20	酸化亜鉛
老化防止剤	0.5	大内新興社製 ノクラック NS-5
DCP	2	ジクミルペルオキシド

160℃×15minプレス加硫

[0083] 実験例2

ミクロ構造、分子量(Mw, Mn)、トルエン溶液粘度(Tcp)、硬度、反発弾性は、実施例1と同様に測定した。

[0084] 素ゴム、配合物のムーニー粘度( $ML_{1+4}$ 、100℃)は、JIS6300に準拠して測定し、配合物ムーニー粘度は比較例6を100として指数で評価した。指数が小さいほど粘度が低く加工性が良好である。

[0085] ロール加工性は、50℃の6インチロールに配合物を巻付け、その巻付き状態を目視で観察して判定した。

[0086] 引張強度は、JIS-K6251に規定されている測定法に従って、3号ダンベルで引張速度500mm/minで測定し、比較例6を100として指数で評価した。指数が大き

いほど引張強度が高く良好である。

[0087] (実施例7～11、比較例6～8)

表3に示すポリブタジエンを用いて、ゴルフボール用ゴム組成物を製造した。表4に条件及び結果を示した。

[0088] [表3]

品名	BR700(A)	BR150	BR01(B)	BR51(B)	BR730(B)	CB24(B)
製造メーカー	宇部興産	宇部興産	JSR	JSR	JSR	Bayer
触媒系	Co	Co	Ni	Nd	Nd	Nd
ムーニー粘度	38	43	44	34	56	45
シス1.4含有量(%)	98	97	96	97	98	97
Mw( $10^4$ )	49	54	63	52	73	60
Mn( $10^4$ )	18	20	15	16	22	22
Mw/Mn	2.7	2.7	4.2	3.2	3.3	2.7
5%トルエン溶液粘度	87	75	150	150	290	140
Tcp/ML	2.3	1.8	3.4	4.4	5.2	3.1

[0089] [表4]

	実施例					比較例		
	7	8	9	10	11	6	7	8
BR700	70	50	50	50	50			
BR150						100	50	50
BR01	30	50					50	
BR51			50					
BR730				50				
CB24					50			50
配合物ML	92	95	93	105	96	100	101	100
ロール加工性	○	○	○	△	△	×	△	×
硬度(JIS-D)	102	99	98	102	102	100	98	101
引張強度(Mpa)	101	101	101	103	100	100	100	99
反発弾性(%)	103	101	102	103	103	100	98	101

\* その他配合剤

アクリル酸亜鉛

30

川口化学社製 アクターZA

ZnO

20

酸化亜鉛

老化防止剤

0.5

大内新興社製 ノクラック NS-5

DCP

2

ジクミルペルオキシド

160℃×15minプレス加硫

## 請求の範囲

- [1] (A)コバルト系触媒で合成されたムーニー粘度50～70で且つ分子量分布(重量平均分子量(Mw)/数平均分子量(Mn))が2.5～3.8のハイシスポリブタジエン20～99重量部、及び(B)コバルト系以外の触媒で合成されたムーニー粘度30～70のハイシスポリブタジエン80～1重量部が含まれたベースポリマーに対し、共架橋剤が配合されていることを特徴とするゴム組成物。
- [2] (A)コバルト系触媒で合成されたムーニー粘度30～42で且つ分子量分布(重量平均分子量(Mw)/数平均分子量(Mn))が2.5～3.8のハイシスポリブタジエン20～99重量部、及び(B)コバルト系以外の触媒で合成されたムーニー粘度30～70のハイシスポリブタジエン80～1重量部が含まれたベースポリマーに対し、共架橋剤が配合されていることを特徴とするゴム組成物。
- [3] (A)のハイシスポリブタジエンの5%トルエン溶液粘度(Tcp)とムーニー粘度(ML)の比(Tcp/ML)が2.0～5.0であり、且つシス1.4含有量が95%以上であることを特徴とする請求項1又は2記載のゴム組成物。
- [4] (A)のハイシスポリブタジエンの重量平均分子量(Mw)が55万～70万、数平均分子量(Mn)が15万～30万であることを特徴とする請求項1乃至3いずれか記載のゴム組成物。
- [5] (B)のハイシスポリブタジエンの合成触媒がニッケル系或いはネオジウム系であり、且つシス1.4含有量が95%以上であることを特徴とする請求項1乃至4いずれか記載のゴム組成物。
- [6] 請求項1乃至5いずれか記載のゴム組成物をゴム基材として用いていることを特徴とするゴルフボール

## 要 約 書

硬度や高反発性を維持しつつロール加工性に優れたゴルフボールに好適なゴム組成物を提供することを目的とする。

(A)コバルト系触媒で合成されたムーニー粘度50～70で且つ分子量分布(重量平均分子量(Mw)/数平均分子量(Mn))が2.5～3.8のハイスポリブタジエン20～99重量部、及び(B)コバルト系以外の触媒で合成されたムーニー粘度30～70のハイスポリブタジエン80～1重量部が含まれたベースポリマーに対し、共架橋剤が配合されていることを特徴とするゴム組成物である。